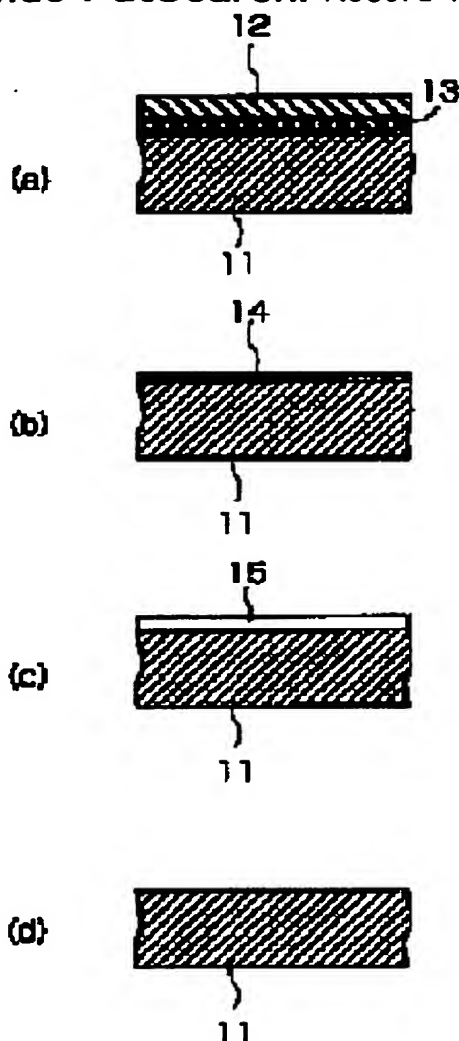



☐ Include in patent order

MicroPatent® Worldwide PatSearch: Record 1 of 3



JP08264500

CLEANING OF SUBSTRATE

SONY CORP

Inventor(s): SAGA KOICHIRO ;KOYATA SAKUO ;HATTORI TAKESHI

Application No. 07068335 , Filed 19950327 , Published 19961011

Abstract:

PURPOSE: To remove even a small amount of adsorbed organic material existing on the surface of a substrate by setting the first process to clean the surface of substrate with an acidic solution, an oxidizing solution or an alkali solution as the process to remove the naturally oxidized film formed on the surface of substrate.

CONSTITUTION: The surface of a silicon substrate is contaminated with various causes before the processing such as film forming or photolithography. The contamination absorbing conduction is thought as that a naturally oxidized film 13 including metal impurity 14 exists on the surface of the silicon substrate 11 and an organic material 12 is adhered to the surface. In the cleaning of

the silicon substrate surface, if such an organic material 12 is not removed in the initial process, the surface is covered with the organic material 12, making it difficult to remove a metal impurity 14 such as a heavy metal in the post-processing. Therefore, in the initial stage of the cleaning process, the silicon substrate is soaked into the aqueous solution of hydrofluoric acid. As a result of such a treatment hydrofluoric acid, the adsorbed organic material 12 can be removed with together with the naturally oxidized film 13.

Int'l Class: H01L021304 B08B00308

MicroPatent Reference Number: 001291682

COPYRIGHT: (C) 1996 JPO



PatentWeb
Home



Edit
Search



Return to
Patent List



Next
Patent



Help

For further information, please contact:
Technical Support | Billing | Sales | General Information

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-264500

(43) 公開日 平成8年(1996)10月11日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/304	3 4 1		H 0 1 L 21/304	3 4 1 M
				3 4 1 L
B 0 8 B 3/08		2119-3B	B 0 8 B 3/08	A

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-68335

(22) 出願日 平成7年(1995)3月27日

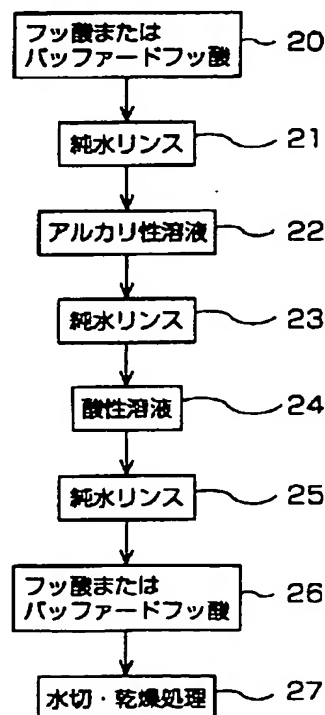
(71) 出願人 000002185
ソニー株式会社
東京都品川区北品川6丁目7番35号
(72) 発明者 嵯峨 幸一郎
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
(72) 発明者 小谷田 作夫
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
(72) 発明者 服部 毅
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
(74) 代理人 弁理士 佐藤 隆久

(54) 【発明の名称】 基板の洗浄方法

(57) 【要約】

【目的】 基板表面に存在する微量の吸着有機物をも除去することができる基板の洗浄方法を提供すること。

【構成】 酸性溶液、酸化性溶液あるいはアルカリ性溶液で基板の表面を洗浄する工程を含む基板の洗浄方法の最初の工程が、基板の表面に形成された自然酸化膜を除去する工程である。自然酸化膜を除去する工程が、フッ酸を含む溶液に前記基板を浸漬する工程、フッ酸を含む蒸気中に前記基板を曝す工程であることが好ましい。前記フッ酸を含む溶液としては、フッ酸水溶液、あるいはフッ酸とフッ化アンモニアとを含むバッファードフッ酸溶液などを用いることができる。前記フッ酸を含む蒸気としては、フッ酸水溶液の蒸気、またはフッ酸とフッ化アンモニアとを含むバッファードフッ酸の蒸気などを用いることができる。



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板の表面を洗浄する方法において、酸性溶液、酸化性溶液あるいはアルカリ性溶液で前記基板の表面を洗浄する工程を含む基板の洗浄方法の最初の工程が、前記基板の表面に形成された自然酸化膜を除去する工程であることを特徴とする基板の洗浄方法。

【請求項 2】 前記自然酸化膜を除去する工程が、フッ酸を含む溶液に前記基板を浸漬する工程である請求項 1 に記載の基板の洗浄方法。

【請求項 3】 前記フッ酸を含む溶液が、フッ酸とフッ化アンモニウムとを含むバッファードフッ酸溶液である請求項 2 に記載の基板の洗浄方法。

【請求項 4】 前記自然酸化膜を除去する工程が、フッ酸を含む蒸気中に前記基板を曝す工程である請求項 1 に記載の基板の洗浄方法。

【請求項 5】 前記フッ酸を含む蒸気が、フッ酸とフッ化アンモニウムとを含むバッファードフッ酸の蒸気である請求項 4 に記載の基板の洗浄方法。

【請求項 6】 前記自然酸化膜の除去工程後に、アルカリ性溶液による洗浄工程と、酸性溶液による洗浄工程とを少なくとも含む請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の基板の洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、基板表面の洗浄方法に係り、さらに詳しくは、基板表面に付着している有機物あるいは無機物などの有害物質を基板表面から効果的に除去することができる基板の洗浄方法に関する。

【0002】

【従来の技術】たとえば半導体デバイスの製造工程においては、デバイスの動作特性に対して悪影響を与えるような各種の汚染が生じることが考えられる。その汚染の一つに、シリコン基板表面に吸着する微量の有機物がある。これら微量の吸着有機物は、シリコンウェーハを塵埃のない大気中に放置またはプラスチックボックス内に保管しておくだけでも、その表面に吸着してしまう。

【0003】シリコン基板の表面の洗浄は、従来では、たとえば図 4 のフローチャートに示す工程で行われている。図 4 に示すように、まずステップ 1 において、シリコン基板表面の有機物を除去する目的で、強酸または強酸化剤系（硫酸＋過酸化水素、発煙硝酸、オゾン添加超純水など）を用いて洗浄を行う。次に、ステップ 2 において、純水でリンスし、前工程の洗浄液を洗い流した後、ステップ 3 において、微粒子を除去する目的で、アルカリ性溶液（アンモニア＋過酸化水素＋純水）の洗浄液を用いて洗浄する。

【0004】次に、ステップ 4 において、純水リンス洗浄を行い、前工程の洗浄液を洗い流した後、ステップ 5 において、重金属を除去する目的で、酸性溶液（塩酸＋過酸化水素＋純水など）の洗浄液を用いて洗浄する。次

2

に、ステップ 6 において、純水リンス洗浄を行い、前工程の洗浄液を洗い流した後、ステップ 7 において、洗浄液によってシリコン基板表面に形成された自然酸化膜を除去する目的で、フッ酸またはバッファードフッ酸を用いてウエットエッチングを行う。その後、ステップ 8 において、シリコン基板表面の水切り乾燥処理を行う。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来技術に係る洗浄方法では、シリコン基板の表面に付着した微量の吸着有機物を有効に除去することができないことが、本発明者らの実験により判明した。すなわち、従来の洗浄方法の最初に行う強酸または強酸化剤による洗浄では、大量に吸着している有機物を微量にすることは可能であるが、微量の吸着有機物を皆無に近い状態することはできない。

【0006】なお、従来の工程では、フッ酸またはバッファードフッ酸による処理を酸性溶液による洗浄の後工程で行うが、この処理は、酸化性溶液での洗浄によりシリコン表面に生じた酸化膜を除去するための処理である。そのため、強酸または強酸化剤により除去できなかった微量の吸着有機物は、ステップ 8 の水切り乾燥処理後でも、シリコン基板の表面に残ることになる。

【0007】本発明は、上述した実情に鑑みてなされ、基板表面に存在する微量の吸着有機物をも除去することができる基板の洗浄方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明に係る基板の洗浄方法は、酸性溶液、酸化性溶液あるいはアルカリ性溶液で前記基板の表面を洗浄する工程を含む基板の洗浄方法の最初の工程が、前記基板の表面に形成された自然酸化膜を除去する工程であることを特徴とする。

【0009】前記自然酸化膜を除去する工程が、フッ酸を含む溶液に前記基板を浸漬する工程、フッ酸を含む蒸気中に前記基板を曝す工程であることが好ましい。前記フッ酸を含む溶液としては、フッ酸水溶液、あるいはフッ酸とフッ化アンモニウムとを含むバッファードフッ酸溶液などを用いることができる。前記フッ酸を含む蒸気としては、フッ酸水溶液の蒸気、またはフッ酸とフッ化アンモニウムとを含むバッファードフッ酸の蒸気などを用いることができる。

【0010】フッ酸を用いる場合には、フッ酸の濃度は、0.1 重量%以上程度が好ましい。また、その処理時間は、たとえば 30 秒～3 分程度である。バッファードフッ酸を用いる場合には、フッ酸の濃度は、0.05 ～10 重量%程度であり、フッ酸（HF）に対するフッ化アンモニウム（ NH_4F ）の重量比は、 $\text{HF}:\text{NH}_4 = 1:200 \sim 600$ 程度である。その処理時間は、たとえば 30 秒～3 分程度である。

【0011】前記自然酸化膜の除去工程後には、アルカ

(3)

3

り性溶液による洗浄工程と、酸性溶液による洗浄工程とを少なくとも含むことが好ましい。本発明に係る洗浄方法により洗浄される基板としては、特に限定されないが、たとえばシリコン基板、ガリウム砒素基板などの半導体基板あるいはその他の基板である。

【0012】

【作用】本発明に係る基板の洗浄方法では、洗浄の最初の工程に、フッ酸またはバッファードフッ酸などにより、基板の表面に形成された自然酸化膜を除去するので、その自然酸化膜に吸着していた微量の吸着有機物あるいは無機物を効率的に良好に除去することができる。

【0013】その後は、アルカリ性溶液（アンモニア＋過酸化水素＋純水）による洗浄により、基板表面の微粒子を除去することができ、また、酸性溶液（塩酸＋過酸化水素＋純水など）による洗浄により、基板表面の重金属を除去することができる。酸性溶液による洗浄の際に、基板の表面に酸化膜が形成されることがあるが、この膜は、最終工程のフッ酸またはバッファードフッ酸などによるウェットエッチング処理により除去することができる。

【0014】結果的に、洗浄前の基板の表面に吸着している有機物を、ほぼ完全に除去することができ、表面状態が良好な基板を容易に得ることができる。すなわち、本発明の洗浄方法により、きわめて清浄な半導体ウェーハなどの基板を得ることができ、その後の成膜、エッチングあるいは露光などのプロセスにおいて、微量有機物による汚染がなくなり、きわめて高品質の半導体装置を、歩留まり良く製造することができる。

【0015】特に、シリコンウェーハなどの基板は、その保管あるいは運搬時などに、プラスチックケース内に収容されることがあるが、プラスチックに含まれる可塑剤、架橋剤あるいは酸化防止剤などが、基板の表面の酸化膜に吸着されることがある。従来の洗浄方法では、このような微量の有機物を基板表面から良好に除去することができなかった。

【0016】本発明に係る洗浄方法によれば、洗浄前の基板の表面に吸着している有機物を、ほぼ完全に除去することができる。本発明の方法により除去できる微量吸着有機物としては、特に限定されないが、たとえば、自然酸化膜に付着し易い、ジアセチルベンゼンなどの架橋剤、フタル酸ジブチル（DBP）、フタル酸ジオクチルなどの可塑剤、ジ第三ブチルパラクレゾール（BHT）などの酸化防止剤などを例示することができる。

【0017】

【実施例】以下、本発明に係る基板の洗浄方法を、図面に示す実施例に基づき、詳細に説明する。図1は本発明の一実施例に係るシリコン基板の洗浄方法を示すフローチャート図、図2（a）～（d）は本発明の一実施例に係るシリコン基板の洗浄方法の各工程での基板の表面状態を模式的に示す概略断面図、図3は本実施例に係るシ

4

リコン基板の洗浄方法による基板の洗浄効果と、比較例に係る洗浄方法の洗浄効果との比較を示すグラフである。

【0018】第1実施例

成膜あるいはフォトリソグラフィ加工などのプロセス加工が行われる前のシリコン基板の表面には、各種の汚染が存在している。その汚染の吸着形態は、たとえば図2（a）に示すように、シリコン基板11の表面に、金属不純物14を含む自然酸化膜13が存在し、その表面に有機物12が付着していると考えられる。

【0019】シリコン基板の表面の洗浄において、その初工程で有機物12を除去しておかなければ、表面が有機物12で被覆されたままとなり、後の工程で重金属などの金属不純物14を除去することが困難になる。そこで、本実施例では、図1に示すように、洗浄の最も初めの工程であるステップ20において、フッ酸の水溶液中に、シリコン基板を浸漬する。フッ酸の水溶液は、本実施例では、フッ酸（HF）の濃度が0.5重量%（0.25M／リットル）である。浸漬時間は、約1分である。

【0020】このフッ酸処理の結果、図2（b）に示すように、吸着有機物12を、自然酸化膜13と共に除去できる。シリコン基板の表面には、金属不純物14は残存する。フッ酸処理の結果、シリコン基板の表面に付着していた吸着不純物が、ほぼ完全に除去できたことを示す実験を次に示す。

【0021】フッ酸処理した後のシリコン基板を400℃以上に加熱し、脱離してきた気体を濃縮し、吸着有機物の含有量を、キュリーポイント・ヘッドスペース・ガスクロマトグラフィー・赤外分光装置・質量分光装置（GC／MS）で分析した。結果を図3中の実施例に示す。図3中、縦軸が、ジアセチルベンゼンおよびDBPの含有量であり、横軸が、実施例および比較例の洗浄方法を示す。図3に示すように、本実施例によれば、洗浄前の基板では、ジアセチルベンゼンの含有量が約210ng、DBPの含有量が約20ngであったのを、ほとんど完全に除去できることが確認された。

【0022】これに対し、O₂ Asher、アンモニア＋過酸化水素水洗浄（APM）、硫酸＋過酸化水素水洗浄（SPM）、発煙硝酸洗浄（HNO₃）の各比較例では、これらの有機物を十分に除去できなかった。本実施例では、フッ酸処理を行った後、図1に示すステップ21において、純水でリンスし、前工程の洗浄液を洗い流した後、ステップ22において、微粒子を除去する目的で、アルカリ性溶液（アンモニア＋過酸化水素＋純水など）の洗浄液を用いて洗浄する。

【0023】次に、ステップ23において、純水リンス洗浄を行い、前工程の洗浄液を洗い流した後、ステップ24において、重金属を除去する目的で、酸性溶液（塩酸＋過酸化水素＋純水など）の洗浄液を用いて洗浄す

(4)

5

る。その酸性溶液による洗浄により、図2(b)に示すシリコン基板11表面の金属不純物14が除去される。ただし、この酸性溶液による洗浄の結果、図2(c)に示すように、シリコン基板11の表面には、清浄なシリコン自然酸化膜15が形成される。

【0024】次に、図1に示すステップ25において、純水リンス洗浄を行い、前工程の洗浄液を洗い流した後、ステップ26において、フッ酸またはバッファードフッ酸を用いて基板表面のウェットエッチングを行う。このウェットエッチングの結果、図2(d)に示すように、洗浄液によってシリコン基板表面に形成された自然酸化膜15を除去することができる。その後、図1に示すステップ27において、シリコン基板表面の水切り乾燥処理を行う。

【0025】本実施例に係る基板の洗浄方法では、洗浄の最初の工程に、フッ酸により、基板の表面に形成された自然酸化膜を除去するので、その自然酸化膜に付着していた微量の吸着有機物を効率的に良好に除去することができる。

第2実施例

図1に示すステップ20の工程で、フッ酸の代わりに、バッファードフッ酸を用いた以外は、前記第1実施例と同様にして、シリコン基板の洗浄を行った。用いたバッファードフッ酸は、HFが0.1重量%、 NH_4F が60重量%の水溶液であった。浸漬時間は、約1分であった。

【0026】第1実施例の場合と同様に、バッファードフッ酸処理後のシリコン基板表面に残存している有機物の含有量を調べたところ、図3に示すように、ほとんど0であった。本実施例に係る基板の洗浄方法では、洗浄の最初の工程に、バッファードフッ酸により、基板の表面に形成された自然酸化膜を除去するので、その自然酸化膜に吸着していた微量の有機物を効率的に良好に除去することができる。

【0027】第3実施例

図1に示すステップ20の工程で、フッ酸溶液の代わりに、フッ酸蒸気を用いた以外は、前記第1実施例と同様にして、シリコン基板の洗浄を行った。用いたフッ酸の蒸気は、HFの濃度が0.5重量%（0.25M/リットル）の水溶液を加熱して蒸気としたものであった。蒸気の温度は、常温であり、その圧力は、常圧であった。また、シリコン基板を蒸気に曝した時間は、0.5～1分であった。

【0028】第1実施例の場合と同様に、フッ酸蒸気処理後のシリコン基板表面に残存している有機物の含有量を調べたところ、図3に示すように、ほとんど0であった。本実施例に係る基板の洗浄方法では、洗浄の最初の工程に、フッ酸蒸気により、基板の表面に形成された自然酸化膜を除去するので、その自然酸化膜に付着していた微量の吸着有機物を効率的に良好に除去することがで

6

きる。

【0029】第4実施例

図1に示すステップ20の工程で、フッ酸溶液の代わりに、バッファードフッ酸蒸気を用いた以外は、前記第1実施例と同様にして、シリコン基板の洗浄を行った。用いたバッファードフッ酸の蒸気は、HFが0.1重量%、 NH_4F が60重量%の水溶液を加熱して蒸気としたものであった。蒸気の温度は常温であり、圧力は、常圧であった。また、シリコン基板を蒸気に曝した時間は、0.5～1分であった。

【0030】第1実施例の場合と同様に、バッファードフッ酸蒸気処理後のシリコン基板表面に残存している有機物の含有量を調べたところ、図3に示すように、ほとんど0であった。本実施例に係る基板の洗浄方法では、洗浄の最初の工程に、バッファードフッ酸蒸気により、基板の表面に形成された自然酸化膜を除去するので、その自然酸化膜に吸着していた微量の有機物を効率的に良好に除去することができる。なお、本発明は、上述した実施例に限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々に改変することができる。

【0031】たとえば、図1に示すステップ20の工程で行う処理は、フッ酸を含む溶液に基板を浸漬する処理、またはフッ酸を含む蒸気中に前記基板を曝す処理に限定されず、シリコン基板の表面に形成された自然酸化膜を、その表面の有機物と共に除去できる処理であれば、その他の処理でも良い。

【0032】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、洗浄前の基板の表面に付着している吸着有機物を、ほぼ完全に除去することができ、表面状態が良好な基板を容易に得ることができる。すなわち、本発明の洗浄方法により、きわめて清浄な半導体ウェーハなどの基板を得ることができ、その後の成膜、エッチングあるいは露光などのプロセスにおいて、微量有機物による汚染がなくなり、きわめて高品質の半導体装置を、歩留まり良く製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の一実施例に係るシリコン基板の洗浄方法を示すフローチャート図である。

【図2】図2(a)～(d)は本発明の一実施例に係るシリコン基板の洗浄方法の各工程での基板の表面状態を模式的に示す概略断面図である。

【図3】図3は本実施例に係るシリコン基板の洗浄方法による基板の洗浄効果と、比較例に係る洗浄方法の洗浄効果との比較を示すグラフである。

【図4】図4は従来例に係るシリコン基板の洗浄方法を示すフローチャート図である。

【符号の説明】

11… シリコン基板
12… 吸着有機物

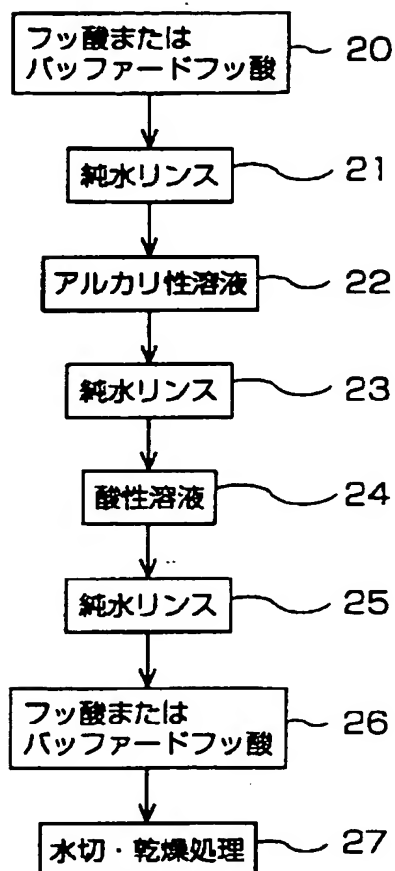
50

(5)

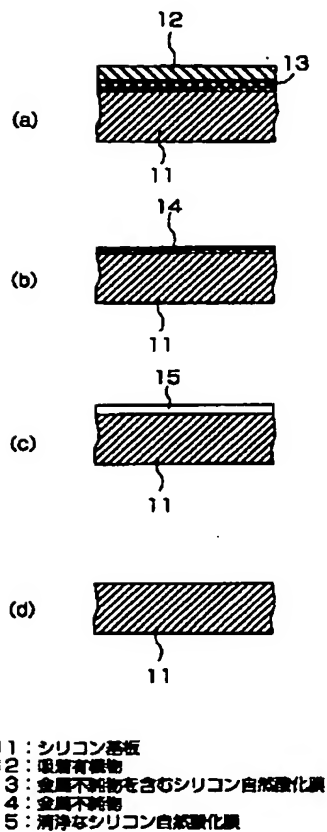
7
1 3 … シリコン自然酸化膜
1 4 … 金属不純物

8
1 5 … シリコン自然酸化膜

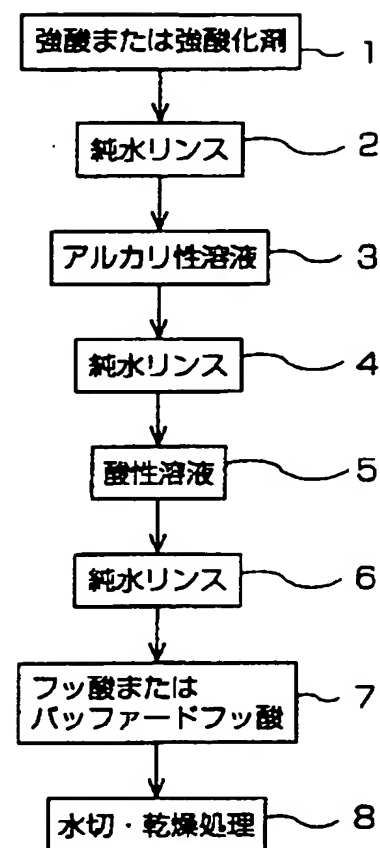
【図 1】



【図 2】



【図 4】



【図 3】

